

PUBLICATION NUMBER : 10204580
PUBLICATION DATE : 04-08-98

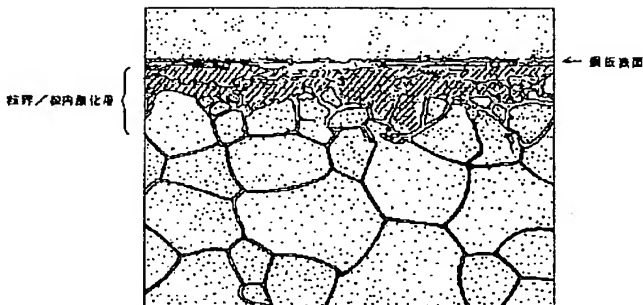
APPLICATION DATE : 16-01-97
APPLICATION NUMBER : 09005319

APPLICANT : KAWASAKI STEEL CORP;

INVENTOR : KYONO KAZUAKI;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/38 C23C 2/02
C23C 2/06 C23C 2/28

TITLE : HOT-DIP GALVANIZED HOT ROLLED
STEEL PLATE WITH HIGH STRENGTH



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain hot-dip galvanized hot rolled steel plate free from uncoating at the time of plating, excellent in press workability and plating adhesion, and having high strength by specifying a composition consisting of C, Si, Mn, Cr, P, and Fe and forming oxides to a specific depth in the crystalline grain boundaries or crystalline grains in the surface layer part.

SOLUTION: Oxides, capable of improving wettability to molten zinc and effective in improving press workability and plating adhesion, are formed in the crystalline grain boundaries and/or crystalline grains of the surface layer part of a steel plate having a composition consisting of, by weight, 0.0001-0.30% C, 0.001-3.0% Si, 0.1-3.0% Mn, 0.001-2.0% Cr, 0.001-0.10% P, and the balance Fe with inevitable impurities. These oxides can be formed by coiling a steel strip at high temp. and cooling the resultant coil at low cooling velocity at the time of hot-rolling a steel plate. These additives are composed of Si, Mn, Fe, Cr, P, etc., or compound oxides thereof and are distributed in the range between the surface of the steel plate and a position at a depth of 0.1-10 μ m.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204580

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 1

C 2 2 C 38/00

3 0 1 W

38/38

38/38

C 2 3 C 2/02

C 2 3 C 2/02

2/06

2/06

2/28

2/28

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-5319

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月16日

(71) 出願人

000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者

鈴木 善継

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者

飛山 洋一

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者

京野 一章

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人

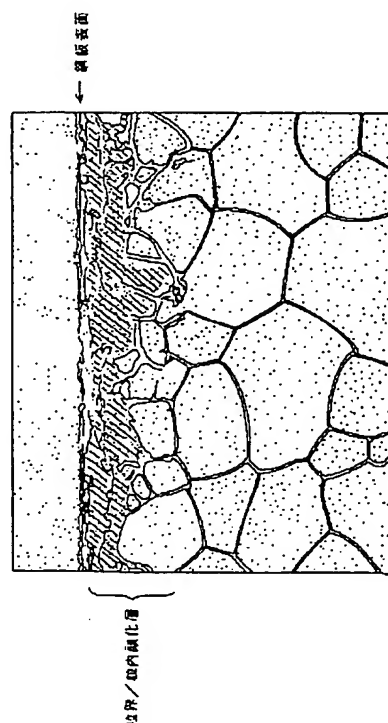
弁理士 小杉 佳男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板

(57) 【要約】

【課題】本発明は、溶融亜鉛めっき時に所謂「不めっき」を生じさせることなく、且つ、プレス加工性及びめっき密着性に優れた高強度の溶融亜鉛めっき熱延鋼板、あるいは合金化溶融亜鉛めっき熱延鋼板を提供することを目的としている。

【解決手段】C: 0.0001~0.30wt%、Si: 0.001~3.0wt%、Mn: 0.1~3.0wt%、Cr: 0.001~2.0wt%、P: 0.001~0.10wt%を含有し、残部及び不可避不純物からなる該鋼板の表層部の結晶粒界及び/又は結晶粒内に、プレス加工性及びめっき密着性の改良に有効な酸化物を有してなることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】C:0.0001~0.30wt%、
Si:0.001~3.0wt%、
Mn:0.1~3.0wt%、
Cr:0.001~2.0wt%、
P:0.001~0.10wt%

を含有し、残部及び不可避不純物からなる該鋼板の表層部の結晶粒界及び／又は結晶粒内に、プレス加工性及びめっき密着性の改良に有効な酸化物を有してなることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板。

【請求項2】上記酸化物が SiO_2 、 MnO 、 FeSiO_3 、 Fe_2SiO_4 、 MnSiO_3 、 Mn_2SiO_4 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 FeCrO_4 、 FeCr_2O_4 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ 及び $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1記載の高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板。

【請求項3】上記酸化物を鋼板表面から0.1~100 μm 深さまでに分布させ、且つ上記酸化物の存在で、鋼板全体の酸素含有量が酸化物を生成させる前に比べて1ppm以上高いことを特徴とする請求項1又は2に記載の高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板。

【請求項4】さらに、めっき層を合金化処理したことを特徴とする請求項1~3いずれかに記載の高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板に関し、特に、自動車の車体などに用いられ、必要に応じて合金化処理を施したプレス加工性及びめっき密着性に優れた高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板である。

【0002】

【従来の技術】近年、排気ガス規制の観点から自動車車体の軽量化が必要となっている。この車体軽量化の有効な手段の一つに、使用する鋼板の板厚を薄くする方法があるが、安全性を確保するため、板厚を薄くする分、鋼板自体の強度を向上させる必要があった。そのため、現在は、鋼板組成に、Si、Mn、Cr、C、Pなどの強化元素を複合して含有させ、高強度化が図られている。

【0003】かかる高強度鋼板は、通常、熱間圧延で生じた酸化皮膜（通称、黒皮という）を酸洗処理した後、耐食性を付与するために「めっき」、特に「溶融亜鉛めっき」が施され、高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板となる。この「溶融亜鉛めっき」を施すに際しては、まず、前記黒皮を除くための酸洗処理が行われる。そして、引き続き、該鋼板を連続焼鈍してから、該鋼板表面に形成されている、極めて薄い、所謂「不可視酸化皮膜」を、 N_2 - H_2 の還元性雰囲気中で還元する。

【0004】しかしながら、炉内温度が低くてこの還元

が不十分な場合、該酸化被膜が残存し、所謂「めっき」が発生することになる。また、この残存した酸化皮膜は、通常還元されるが、その還元時の温度が高すぎると、還元後に、Feよりも易酸化性であるSi、Mn、Cr等の元素が、鋼板表面に酸化物として濃化し、かかる場合にも、前記「めっき」が発生する。その理由は、Si、Mn、Cr等の含有量が多いと、適切な還元温度域が存在しないからである。

【0005】これらを改善する従来技術の一つとして、特公昭61-9686号公報は、溶融亜鉛めっきに先立って、鋼板表面にNiの「下地めっき」を施すことを提案した。しかし、この方法では、C:0.0001~0.30wt%、Si:0.001~3.0wt%、Mn:0.1~3.0wt%、Cr:0.001~2.0wt%、P:0.001~0.10wt%をそれぞれ含有する鋼板を対象にした場合、付着量が10g/m²以上のNiめっきを施す必要があり、「めっき・コスト」の上昇を招く。また、このような大量の下地Niめっきを施すと、溶融亜鉛めっきの濡れ性は改善されるが、その合金化過程でめっき表面にSi、Niに起因する欠陥が多発するという問題があった。

【0006】この下地めっきとしては、例えば特開昭57-70268号公報に開示されたように、Feを用いる方法もある。しかし、この方法は、Si添加鋼の「めっき」を防止することは可能であったが、そのためには、5g/m²以上のFeめっきを必要とし、やはりNiの場合と同様に、極めて不経済であった。さらに、下地めっき以外の改善技術としては、特開昭55-122865号公報や、特開平4-254531号公報に開示されたものがある。それは、溶融亜鉛めっきを施す前に、予め鋼板を酸化して、その表面に鉄酸化膜を形成させた後、該鋼板を還元焼鈍して合金元素の酸化物皮膜の形成を抑制する方法である。この方法は、還元焼鈍でめっき前に残存する鉄酸化膜の厚みを一定値以下に調整する方法であるため、還元焼鈍で鉄酸化膜を還元し過ぎると、かえって合金元素が表面に濃化して、めっき性が不良となる、つまり酸化膜と還元量のバランスが崩れるという問題がある。加えて、この還元し過ぎを防ぐには、膨大な鉄酸化物量が必要になる。しかし、圧延時にロール等によって鉄酸化物皮膜が剥離してしまい、その後還元焼鈍時に合金元素の選択酸素が起き、めっき性が阻害されたり、剥離した鉄酸化物皮膜が還元焼鈍炉内に散乱して、操業に悪影響を及ぼすという問題もあった。

【0007】以上述べたように、自動車用高強度材料として魅力のある高強度熱延鋼板には、溶融亜鉛めっきを施すための有効な手段を欠いているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情を鑑み、溶融亜鉛めっき時に所謂「めっき」を生じさせることなく、且つ、プレス加工性及びめっき密着性に

優れた高強度の溶融亜鉛めっき熱延鋼板、あるいは合金化溶融亜鉛めっき熱延鋼板を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】C、Si、Mn、Cr、P等の強化元素が複合添加されている高強度熱延鋼板をめっきする場合、これら元素が、焼鈍時もしくは酸洗時に表面酸化物として存在し、溶融亜鉛との濡れ性を阻害するため、「不めっき」が発生する。そこで、発明者は、上記元素の表面濃化を抑制する鋼板の表層構造について詳細な検討を行った。その結果、ある特定した成分を含有する高強度熱延鋼板は、その表層の鋼板地鉄結晶粒界及び／又は結晶粒内に、該特定成分の多種類の酸化物を予め生成させておくと、溶融めっき時の「不めっき」を生じさせることなくめっきすることができ、かつ、プレス加工性及びめっき密着性が飛躍的に向上することを見いだした。本発明は、この知見を具現化したもので、C:0.0001~0.30wt%、Si:0.001~3.0wt%、Mn:0.1~3.0wt%、Cr:0.001~2.0wt%、P:0.001~0.10wt%を含有し、残部及び不可避不純物からなる鋼板の表層部の結晶粒界及び／又は結晶粒内に、プレス加工性及びめっき密着性の改良に有効な酸化物を有してなることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板である。

【0010】また、本発明は、上記酸化物が SiO_2 、 MnO 、 FeSiO_3 、 Fe_2SiO_4 、 MnSiO_3 、 Mn_2SiO_4 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 FeCrO_4 、 FeCr_2O_4 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ 及び $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ から選ばれた1種以上であることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板である。

【0011】さらに、本発明は、上記酸化物を鋼板表層から0.1~100 μm 深さまでに分布させ、且つ上記酸化物の存在で、鋼板全体の酸素含有量が酸化物を生成させる前に比べて1ppm以上高いことを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板である。加えて、さらに、めっき層を合金化処理したことを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板でもある。

【0012】本発明では、特定成分の多種類の酸化物が表層部内に存在するので、溶融めっき時の「不めっき」が解消され、加えて該鋼板を加工した場合、深絞り性、曲げ等が非常に良好になる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、発明に至る経緯も含めて、本発明の内容を詳細に説明する。従来、C:0.0001~0.30wt%、Si:0.001~3.0wt%、Mn:0.1~3.0wt%、Cr:0.001~2.0wt%、P:0.001~0.10wt%を含有する高強度熱延鋼板は、溶融亜鉛めっきを施す前に、該

鋼板表層の黒皮を除くため、酸洗処理が施される。その際、鋼板表面には、極めて薄い、所謂「不可視酸化皮膜」が形成されるので、それを還元するため、めっき前に、鋼板を連続焼鈍炉に通板し、 N_2-H_2 の還元性雰囲気中で還元する。しかし、炉内温度が低くて還元が不十分な場合、酸化皮膜が残存し、めっき時に「不めっき」が発生する。また、この残存した酸化皮膜を再還元する温度が高すぎると、還元後に、Si、Mn、Cr等の元素が、鋼表面に酸化物として濃化し、この場合にも「不めっき」が発生する。

【0014】そこで、発明者は、その対策を鋭意研究し、鋼板表層部に特定成分の酸化物を存在させれば、これら成分の表面濃化が抑制され、その酸化物が鋼板表面に形成しないことを知ったのである。鋼板表層部の結晶粒界及び／又は結晶粒内に生成する酸化物は、該鋼板を熱間圧延するときに生成させることができ、特に、それは、鋼帯をコイル状に巻き取る温度が高く、かつその後冷却速度が遅い場合に成長する。この熱間圧延時に形成した酸化物の観察結果を、図1に、所謂黒皮の直下に存在している状態で示す。また、これら酸化物は、鋼帯がコイル状に巻き取られ、鋼板表面が大气から遮断された状態で、高温のため黒皮の主成分である FeO などから酸素が解離し、その解離酸素分圧下において鋼板表層部が内部酸化された結果、生成したものである。

【0015】従来、連続式亜鉛めっきライン(CGL)での還元焼鈍では、Si、Mn、Cr等は選択酸化されて、鋼板の表面に濃化していた。しかしながら、本発明に係る高強度熱延鋼板にすると、その表層部がめっき前に前記のように内部酸化され、上記元素が酸化物として、鋼中に広く分布するようになる。そのため、該鋼板を高温度で還元焼鈍しても、Si、Mn、Cr等の元素が鋼中を内部に向けて拡散して表面に移動せず、酸化物として鋼板表面に濃化・析出してこない。そして、めっき時には、溶融亜鉛と鋼板との濡れ性が妨げられることがなくなり、「不めっき」が発生しなくなる。

【0016】かかる内部酸化時には、Feより易酸化性の元素であるP、Cr、Si、Mn等の元素は、鋼板の内部及び外部の黒皮スケール中へと拡散し、結果として酸洗による黒皮除去後の地鉄表層部近傍でのこれら元素の固溶量が減少する。GDS(グロー放電発光分析法)を用いて、当該の酸化物が生成した高強度熱延鋼板とそうでないものを分析し、深さ方向でのこれら易酸化性元素の分布を調査し、結果を図2に示す。図2より、当該酸化物が生成した高強度熱延鋼板では、表層部でのこれら元素の固溶量が減少していることがわかる。

【0017】ところで、溶融亜鉛めっきの前に行われる酸洗処理時には、鋼中に固溶した元素が、地鉄の溶解に伴い酸化され、酸素と結合した形であるオキソ酸イオン、例えば PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} などになり、 Fe イオンなどの陽イオンと錯形成し、低pHであることも

手伝って、表面に付着・析出する。特に、リン酸錯体が付着し易い。そのため、酸洗後に鋼板表層部に生成する極薄い、所謂「不可視酸化皮膜」中には、Fe、Si、Mn、Cr、P等からなる複合酸化物が含有されるようになる。これら複合酸化物は、Fe酸化物に比べ、一般に極めて還元され難いので、Si、Mn、Crなどが鋼板表面にいわゆる表面濃化され、「不めっき」が発生していた。そのため、従来は、溶融亜鉛めっきが不可能な高温にまで昇温しないと、完全には還元できなかった。一方、表面濃化しないような低い温度域（例えば500～600℃）では、酸化皮膜が十分に還元できないので、やはり「不めっき」が発生していた。しかし、上記のように、熱延時に鋼板表層部近傍中のSi、Mn、Cr、P等の固溶元素を、酸化物として地鉄粒界や粒内に固定させておくと、Si、Mn、Cr、Pなどの複合酸化物が不可視酸化皮膜中に含有されないようになる。また、予め酸化物として生成していたものは、酸洗時に容易に脱落するため、これらに由来するSi、Mn、Cr、Pなどの酸化物も、同時に「不可視酸化皮膜」中に含有されてこないようになる。

【0018】図3に、ESCA（X線光電子分光法）にて黒皮酸洗除去後の熱延鋼板の表面を観察した結果を示す。結晶粒界及び／又は粒内部に酸化物を形成させた鋼板では、P-O結合の存在が確認できないが、酸化物を形成させなかった鋼板では、P-O結合の存在が認められた。これは、熱延鋼板の黒皮酸洗時に、難還元性のリン酸化合物が生成していることを示唆するものである。

【0019】このように、酸化物を形成させておいた熱延鋼板の表層に生成する不可視酸化物は、殆ど、Fe系酸化物が主体で、これは易還元性である。そのため、表面濃化せず、かつFe酸化物が還元できる低温還元温度域（500～600℃）でめっき性が改善され、「不めっき」が発生しない。なお、本発明で利用する鋼板表層部での酸化物形成技術は、溶融亜鉛めっき鋼板に限らず、溶融アルミニウムめっき、溶融アルミニウム-亜鉛めっきである5%アルミニウム-亜鉛めっき、あるいは所謂ガルバリウムめっき等、他の溶融金属めっき鋼板にも適用できる。これは、Si、Mn、Cr等の酸化物の表面への濃化が抑制されて、亜鉛に限らずアルミニウム等の他の溶融金属と濡れ性が改善され、同様に「不めっき」が抑えられるからである。従って、結局のところ、高強度熱延鋼板の表層部に、予め酸化物を生成せしめておくことで、Si、Mn、Cr等の酸化物の表面への濃化が抑制され、Si、Mn、Crの添加量の高い高強度熱延鋼板でも、金属種を問わず溶融めっき性が良好になるわけである。

【0020】加えて、めっき後の合金化についても同様で、上記元素の表面濃化量と相関があるのは、めっきだけでなく合金化速度とも相関があり、表面濃化量の少ない方がめっき性がよくなるし、合金化速度は速くなる

ことが確認されている。従って、Si、Mn、Cr、P等の強化元素が添加された高強度熱延鋼板の溶融めっき性を飛躍的に向上させるには、結局のところ、熱延鋼板の巻取時に、地鉄結晶粒界及び／又は結晶粒内に、固溶元素であるSi、Mn、Cr、P等の酸化物を形成させておけば、高温還元焼鈍時での表面濃化を抑制するだけでなく、酸洗時の鋼板表層部に生成する所謂「不可視酸化皮膜」中にもSi、Mn、Cr、PなどFe以外の元素を複合酸化物として含有させないので、最も効果的かつ適切である。

【0021】Si、MnもしくはCr量の下限を、それぞれ0.001、0.1及び0.001wt％に設定したのは、これより少ない範囲では、本発明を適用しなくても通常のラジアント・チューブ（RTH）型や無酸化物炉（NOF）型焼鈍炉を備えたCGLラインで、溶融亜鉛めっきが可能だからである。また、合金化反応についても、特に、合金化反応速度の低下は見られず、従来と同様の合金化設備や合金化温度、合金化時間、加熱時の昇温速度、冷却時の冷却速度などにて、合金化が可能であることから、本発明では、Si量は0.001％以上、Mn量は0.1以上、Cr量は0.001％以上、P量は0.001％以上とした。さらに、C量の下限值である0.0001wt％は、通常の製鋼方法における不可避的含有量である。

【0022】また、Si量の上限を3.0wt％、Mn量の上限を3.0wt％、Cr量の上限を2.0wt％、Pの上限を0.10wt％にしたのは、これらの値を超えると、酸洗時でも、あるいは溶融めっき直前の焼鈍時でも、鋼板表面に酸化皮膜が生成し、めっき浴の密着性を著しく低下させるためである。また、Pを0.10wt％超えとすると、著しい合金化遅延を引き起こす恐れがある。さらに、C量の上限を0.30wt％としたのは、これを超えると、鋼板の硬度が増して延性が低下し、深絞り性などの機械的特性値の一部が低下するので、好ましくないからである。

【0023】Bは、鋼の二次加工脆性に絶大な効果を有することから、高強度熱延鋼板には必須の元素である。これらは、焼鈍時や酸洗後に溶融亜鉛との濡れ性を著しく阻害することはない。また、焼鈍後の脱脂酸洗が十分でなく表層に残存したとしても、「不めっき」の原因もなりにくい。そこで、本発明では、Bについて特に含有量の限定を設けないことにした。

【0024】酸化物層の厚みを0.1以上、100μm以下に限定したのは、0.1μm未満であると、酸化物の生成量そのものが少ないため、濡れ性の劣化を抑制することができなくなり、100μmを超えると、酸化物が脆いため、鋼板自身の機械的特性が低下する恐れがあるからである。なお、これら酸化層が僅かでも生成すれば、上記の効果が幾分か生じることは言うまでもない。鋼中酸素量を何らかの分析手法、例えば「インパルス炉

溶融－赤外線吸収法」にて測定すると、酸化層がわずかでも生成している鋼板では、鋼板中の酸素量が従来の鋼板に比べ1ppm以上増加していた。鋼中酸素量の増加量が1ppmより少ないと、めっき性等の改善に有効でない。そのため、内部酸化物の存在により、鋼板中の酸素量が1ppm以上増加していることも、本発明の条件に加えた。

【0025】さらに、酸化物生成の有無の判断は、以下の酸素量分析で行った。溶融亜鉛めっきした鋼板について、溶融亜鉛めっきしたままのものと、表面のめっき層及びめっき層直下の地鉄鋼板の表面の0.5mm以上とを同時に研削除去して表面を研磨したものの鋼中酸素量とを比較し、前者の値から後者の値を差し引いた値を酸化物による鋼中酸素量の増加分をもって酸素量の増加分とした。また、めっき鋼板の断面を研磨し光学顕微鏡で鋼板表層部を観察しても、結晶粒界部の酸化物層が黒い筋状の模様として、鋼板表層直下の酸化物の有無が確認できる。また、断面後1%ナイトール液で10～20秒程度軽くエッチングしても観察できる。

【0026】プレス加工時において、主に圧縮応力を受けることによりめっきが剥離することが知られている。本発明における溶融亜鉛めっき熱延鋼板のめっき層直下の酸化物が存在する熱延鋼板は、従来の酸化物の存在しない熱延鋼板に比べ、鋼板表層部が極めて清浄に保たれており、結果として溶融亜鉛と鉄との反応の活性点が多いため、結果としてめっきの発生が抑制される。そのため、合金化の合金層が極めて緻密になり、結果としてプレス加工時におけるめっき密着性が良好になるわけである。このプレス加工時におけるめっき密着性の向上は、断面を光学顕微鏡で観察し、めっき層直下の酸化物が少量でも観察されれば、その効果が確認できた。

【0027】本発明では、めっき付着量に関して特に限定しないが、耐食性等の観点から自動車用鋼板としては、溶融亜鉛めっき鋼板を合金化した後の通常Zn-Fe合金の付着量は、通常25～90g/m²、めっき層中のFe含有率としては8～13wt%が適当である。また、同様に溶融亜鉛めっき浴条件についても特に限定するものではないが、めっき浴中のアルミ濃度は0.13～0.16wt%程度、Fe濃度0.01wt%～飽和が適当であり、さらに、浴中にPb、Mg、Mn等を含有してもかまわない。

【0028】なお、本発明では、めっき後の鋼板は、必要に応じて直ちに加熱合金化処理され、合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造される。この合金化に際し、温度が4

60℃未満の場合、長時間加熱しないと、生産性が低下する。それで、460℃以上の温度で加熱する必要があるが、プレス加工時のめっき密着性を確保するためには、600℃以下にしなければならない。

【0029】次に、本発明に係る溶融亜鉛めっき熱延鋼板の母板の製造方法について説明する。鋼板表層部の結晶粒界及び／又は結晶粒内の酸化物は、例えば熱間圧延時にコイル巻き取り温度650℃で巻取、その後冷却を50℃/時間で行うことにより生成させる。つまり、この酸化物は、熱延で生成した黒皮（酸化鉄）が高温にて酸素を解離して鋼板内部に浸透し、該酸素分圧下で地鉄表層部が内部酸化して生成するものである。内部酸化の速度は、時間と温度の関数であり、温度が高いほど、または時間が長いほど酸化反応は進行し、結晶粒界及び／又は結晶粒内の酸化物の量は増大する。

【0030】

【実施例】表1に示す組成の高強度鋼板を、熱間圧延後に酸洗処理し、種々の表面処理を施して表1に挙げたような表面処理鋼板を多数製造した。それは、まず、1200～1250℃で加熱したスラブを熱延した後、960～910℃にて仕上圧延して鋼帯とし、440～760℃でコイル状に巻取った。次いで、該鋼帯をCGLラインにて酸洗して黒皮を除去し、その後、冷延、還元焼鈍、各種表面処理を施した。還元焼鈍は、鋼種No.1が550～850℃、鋼種No.2が700℃、鋼種No.3が670℃、鋼種No.4が650℃、鋼種No.5が680℃、鋼種No.6が630℃、鋼種No.7が640℃で行なわれた。また、表1の「厚み」は、鋼板表面からの酸化物層の分布範囲の厚みを表わす。

【0031】溶融亜鉛めっき浴は、アルミ濃度を0.15wt%添加したもので、その温度は490℃とした。めっきの外観性は、目視で観察した上で良好か否か、めっき発生があるか否かを判断した。合金化処理は、温度470℃～570℃で行なわれた。合金化状態は、合金化した後に目視で「合金化むら」、「合金化遅延」などが起こっていないかどうかを確認した上で評価した。鋼板表層直下の酸化物の有無観察は、試料断面の研磨後、それを1%ナイトール液に浸漬してエッチングすることで行った。プレス加工性の評価試験は、合金化溶融亜鉛めっき熱延鋼板を90度曲げ延ばし、圧着側をテープ剥離して亜鉛の剥離量を蛍光X線にて測定した。

【0032】

【表1】

鋼種 No.	化 学 組 成					
	C	Si	Mn	P	Cr	B
1	0.002	0.5	1.50	0.06	—	0.0008
2	0.065	1.2	1.35	0.02	—	0.0009
3	0.090	0.5	1.80	0.03	0.3	0.0005
4	0.250	0.1	2.80	0.03	0.4	0.001
5	0.075	0.01	1.60	0.02	1.5	0.002
6	0.060	2.8	2.20	0.1	—	0.001
7	0.0005	0.4	1.60	0.07	0.2	0.002

【0033】上記のようにして製造した種々の溶融亜鉛めっき熱延鋼板の処理結果を、表2に一括して示す。表2によれば、適切な厚みの表層酸化物が結晶粒界、結晶粒内又はその両者に存在する場合、めっき状態は良好であることが明らかである。また、表層酸化物が非常に薄い場合も概ね良好であったが、酸化物層がない場合には、「不めっき」が発生していた。一方、本発明に該当しない鋼板の場合には、「不めっき」や「付着量むら」が、また酸化物層が150 μ mと厚い場合には、鋼板自

身の機械的特性が劣化する等、様々な不具合が発生した。しかし、本発明に係る鋼板では、「不めっき」はどうか、鋼板自身の機械的特性の劣化等いかなる不具合も生じていなかった。

【0034】また、同様にして製造した溶融亜鉛めっき熱延鋼板を、460～560℃で加熱合金化処理して合金化溶融亜鉛めっき熱延鋼板を製造した。その結果を、表2～表3に示す。その際、プレス加工性は、次のようにランクづけして評価した。

蛍光X線のカウント数、	プレス加工性評価（ランク）
0～500	ランク1（良）
500～1000	2
1000～2000	3
2000～3000	4
3000以上	5（劣）

【0035】表2～4から明らかなように、比較例1～9の鋼板は、「不めっき」が発生し、プレス加工性、密着性も不良であった。しかし、本発明に係る鋼板（実施例1～11）は、表面外観、プレス加工性、密着性とも

良好であった。

【0036】

【表2】

実施例	銅種No.	表層酸化物層	厚み (μm)	ΔO_2 (ppm)	溶融めっき種類	還元焼鈍温度 ($^{\circ}\text{C}$)	付着量 (g/m^2)	めっき状態
実施例1	1	粒界にあり	25	50	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例2	1	粒内にあり	25	50	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例3	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例4	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	650	90	良好、めめっき無し
実施例5	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	650	25	良好、めめっき無し
実施例6	1	粒界及び粒内にあり	0.5	1	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例7	1	粒界及び粒内にあり	80	160	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例8	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	550	45	良好、めめっき無し
実施例9	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	750	45	良好、めめっき無し
実施例10	1	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	850	45	良好、めめっき無し
実施例11	2	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	700	45	良好、めめっき無し
実施例12	3	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	670	45	良好、めめっき無し
実施例13	4	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	650	45	良好、めめっき無し
実施例14	5	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	680	45	良好、めめっき無し
実施例15	6	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	630	45	良好、めめっき無し
実施例16	7	粒界及び粒内にあり	25	50	亜鉛	640	45	良好、めめっき無し
実施例17	1	粒界及び粒内にあり	25	50	アルミニウム	650	45	良好、めめっき無し
実施例18	1	粒界及び粒内にあり	25	50	5% Al-Zn	650	45	良好、めめっき無し
実施例19	1	粒界及び粒内にあり	25	50	カルシウム(55%Al)	650	45	良好、めめっき無し
実施例20	1	粒界及び粒内にあり	0.05	0.1	亜鉛	650	45	おおむね良好

 ΔO_2 : 銅中酸素量の増加分

【0037】

【図3】

	鋼種No.	表層酸化物層	厚み (μm)	ΔO_2 (ppm)	熔融めっき種類	還元焼鈍温度 ($^{\circ}\text{C}$)	付着量 (g/m^2)	めっき状態
比較例1	1	なし	0	0	亜鉛	650	45	不めっき発生
比較例2	2	なし	0	0	亜鉛	700	45	不めっき発生
比較例3	3	なし	0	0	亜鉛	670	45	不めっき発生
比較例4	4	なし	0	0	亜鉛	650	45	不めっき発生
比較例5	5	なし	0	0	亜鉛	680	45	不めっき発生
比較例6	6	なし	0	0	亜鉛	630	45	不めっき発生
比較例7	7	なし	0	0	亜鉛	640	45	不めっき発生

 ΔO_2 : 鋼中酸素量の増加分

【0038】

【表4】

	鋼種No.	巻取温度 (°C)	酸化物層の厚み (μm)	めっき付着量 (g/m^2)	合金化温度 (°C)	Fe%	プレス加工性
実施例1	1	740	18	45	510	10.3	1
実施例2	1	620	3	30	470	11	2
実施例3	1	760	30	55	570	11.1	1
実施例4	2	720	12	90	500	11.3	1
実施例5	3	720	13	45	500	11.2	1
実施例6	4	720	10	45	500	11.5	2
実施例7	5	720	16	45	500	10.3	1
実施例8	6	720	9	45	500	10.5	2
実施例9	7	720	17	45	500	10.2	1
比較例1	1	440	0	45	510	7.8	4
比較例2	2	440	0	45	510	7.9	5
比較例3	3	440	0	45	510	7.6	4
比較例4	4	440	0	45	510	7.5	5
比較例5	5	440	0	45	510	7.9	5
比較例6	6	440	0	45	510	7.9	5
比較例7	7	440	0	45	510	7.4	5

※プレス加工性評価(ランク) ... 蛍光X線によるカウント数
 0 5000 ... 1
 1 5000 ... 2
 2 10000 ... 3
 3 20000 ... 4
 4 30000 ... 5
 5 30000以上 ... 5 (劣)

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明により、Si、Mn、Cr、Pなどを含有していても、普通鋼と同様に効率的に、かつプレス加工性及びめっき密着性に優れた高強度溶融亜鉛めっき熱延鋼板が提供できるようになった。

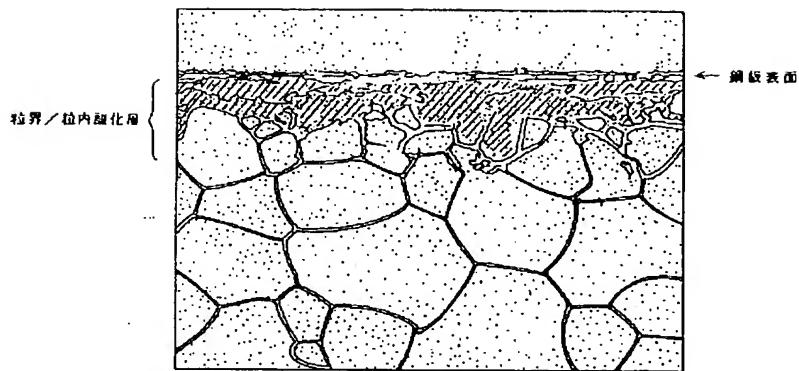
【図面の簡単な説明】

【図1】鋼板表層部に酸化物が生成した状態を示す図である。

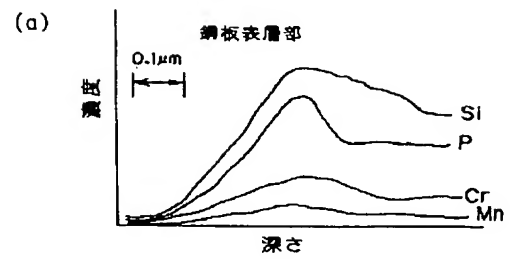
【図2】黒皮の酸洗除去後の鋼板厚み方向での各種元素の分布を示す図であり、(a)は鋼板表層部の粒界／粒内に酸化物を生成した場合、(b)は生成していない場合である。

【図3】黒皮を酸洗除去した鋼板表面のESCAによる分析結果を示す図であり、(a)は鋼板表層部の粒界／粒内に酸化物を生成した場合、(b)は生成していない場合である。

【図1】



【図2】



【図3】

